

ГОМОЛИТИЧЕСКОЕ ГАЛОГЕНИРОВАНИЕ АЦЕТАЛЕЙ И ОРТОЭФИРОВ В РАСТВОРЕ

Л. Л. РАХМАНКУЛОВ, С. С. ЗЛОТСКИЙ, Е. В. ПАСТУШЕНКО, Л. З. РОЛЬНИК

Уфимский нефтяной институт, Уфа

Р. А. КАРАХАНОВ

Московский институт нефтехимической и газовой промышленности

им. И. М. Губкина, Москва

М. БАРТОК и А. МОЛНАР

Кафедра органической химии университета им. Аттилы Йожефа, Сегед

(Поступило в редакцию 19 декабря 1984 г.)

Обобщены результаты экспериментального изучения реакций гомолитического замещения линейных и циклических ацеталей, а также ортоэфиров. Основное внимание уделено кинетике и механизму жидкофазных превращений ацеталей и ортоэфиров в среде полигалогеналканов. Рассмотрена связь строения ацеталей и ортоэфиров с реакционной способностью по отношению к радикалам различной природы.

Введение

Ацетали и их гетероаналоги успешно применяются в синтезе разнообразных органических соединений, а также широко используются в качестве растворителей, пластификаторов для полимерных материалов и т. д. Эфиры ортокарбоновых кислот используются в процессах полимеризации, в производстве полиуретановых материалов с улучшенными свойствами, в синтезе биологически активных соединений [1].

Актуальность систематизации и обобщения данных о реакциях гомолитического замещения ацеталей и ортоэфиров в жидкой фазе обусловлена тем, что эти реакции могут лечь в основу методов получения сложных эфиров, простых α -хлорэфиров, эфиров галогенгидринов, (галоидалкил)этилкарбонатов и других ценных полидифункциональных соединений, труднодоступных иными методами.

В настоящем обзоре систематизирован и обсужден материал, посвященный изучению реакций гомолитического замещения ацеталей и ортоэфиров в жидкой фазе.

Гомолитическое галогенирование 1,1-диалкоксиалканов

Известно, что радикальное бромирование линейных ацеталей N-бром-сукцинимидом приводит к соответствующим сложным эфирам [2].

В ряде работ [3—7] исследовано радикально-цепное галогенирование линейных ацеталей полигалогеналканами. В хлороформе под действием трет.-бутоксильных радикалов, генерируемых термическим распадом перекиси трет.-бутила (ПТБ), из диалкоксиметанов параллельно с соответствующими формиаатами и алканами образуются хлоралканы, альдегиды и α -хлорэфиры (табл. I). В случае циклоалкилформалей одним из основных продуктов является соответствующий кетон [3], при этом из хлороформа образуется хлористый метилен и 1,1,2,2-тетрахлорэтан. Образование наблюдаемых продуктов связано с фрагментацией и взаимодействием ди- и моноалкоксиалкильных радикалов с хлороформом [6].

Таблица I

Состав продуктов свободнорадикальных превращений алкилформалей в среде хлороформа [5]

$T = 130^\circ\text{C}$, $[\text{хлороформ}] = 3,0$ моль/л, $[\text{перекись трет.-бутила}] = 0,3$ моль/л, время реакции — 90 мин

Соединение	Концентрация, моль/л	
	$\text{CH}_2(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$; R = CH_3 , 3, 7	$\text{CH}_2(\text{OC}_6\text{H}_{11})_2$; R = C_4H_9 ; 3, 2
HCOOCH_2R	0,27	0,22
RCH_2Cl	0,05	0,05
RCHO	0,33	0,27
$\text{ClCH}_2\text{OCH}_2\text{R}$	0,32	0,27
CH_2Cl_2	0,28	0,21
$(\text{CH}_3)_3\text{COH}$	0,11	0,11

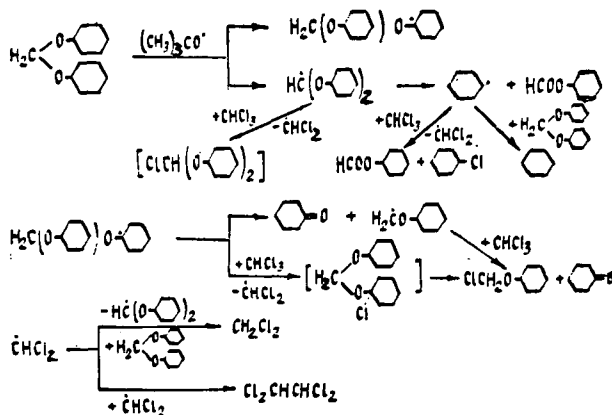
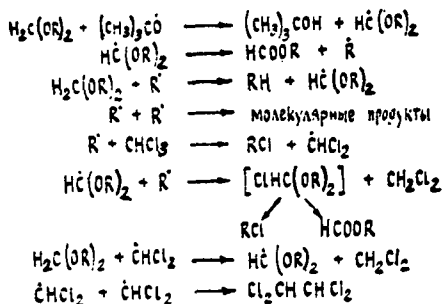
Таблица II

Скорость накопления продуктов превращения алкилформалей в среде хлороформа
 $T = 130^\circ\text{C}$; $[\text{перекись трет.-бутила}] = 0,3$ моль/л

Формаль моль/л	CHCl ₃ моль/л	Скорости накопления продуктов w·10 ⁵ , моль·л ⁻¹ ·с ⁻¹					
		HCOOCH ₂ R	RCH ₂ Cl	RCHO	ClCH ₂ OCH ₂ R	CH ₂ Cl ₂	(CH ₃) ₃ COH
CH ₂ (OC ₄ H ₉) ₂ , R = C ₄ H ₉							
4,5	1,0	5,2	0,9	6,2	6,1	5,0	2,0
4,1	2,0	5,1	0,9	6,0	6,0	5,1	2,0
3,7	3,0	5,0	1,0	6,1	5,9	5,1	2,1
CH ₂ (OC ₅ H ₁₁) ₂ , R = C ₄ H ₉							
4,0	1,0	4,2	0,9	5,0	4,0	3,6	2,1
3,5	2,0	4,1	0,9	5,2	5,0	4,0	2,0
3,2	3,0	4,0	0,9	5,1	5,0	3,9	2,0

Альдегиды и α -хлорэфиры накапливаются практически в одинаковых количествах (табл. I). Это свидетельствует о том, что их предшественниками являются моноалкоксиалкильные радикалы. В изученных условиях фрагментация является наиболее быстрой стадией, так как сложных эфиров значительно больше, чем алкилхлоридов.

В этих работах найдено, что начальные скорости образования формиатов и альдегидов практически совпадают (табл. II). В целом для процесса предложены схемы 1 и 2.

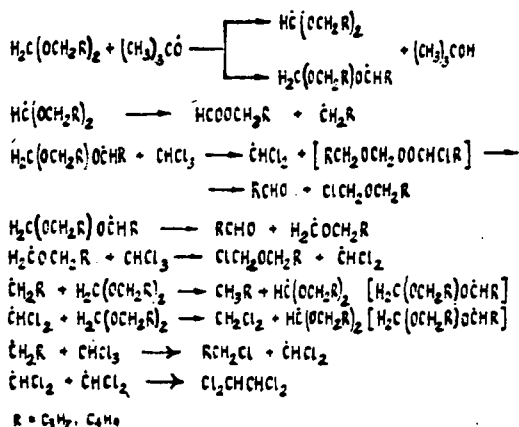


Длина цепи невелика, что объясняется высокими скоростями квадратичного обрыва на углеродцентрированных радикалах.

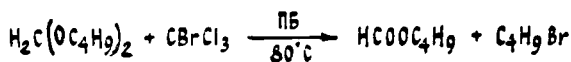
Из дитреталкоксиалканов в слороформе в присутствии перекиси трет.-бутила образуются соответствующие трет.-алкилформиаты, трет.-алкилхлориды и алканы, при этом хлороформ превращается в хлористый метилен и 1,1,2,2-тетрахлорэтан [5].

Образование хлорсодержащих продуктов реакции объяснено взаимодействием с молекулами хлороформа трет.-алкильных радикалов, возникающих при быстрой фрагментации диалкоксиметильных радикалов. Образование соединений, содержащих в своем составе трихлорметильные группы, не наблюдалось, т.к. в данном случае отрыв радикалом R от хлороформа атома хлора

более предпочтителен. Поскольку из ацеталей не возникают трет.-алкоксиметильные радикалы, в продуктах реакции не было обнаружено алкил(хлорметильных) эфиров, что имеет место в случае ацеталей первичных и вторичных спиртов. Скорости накопления трет.-алкилформиатов и трет.-бутилового спирта практически не зависят от концентрации слороформа. Кинетические данные [5] позволяют обосновать механизм жидкофазных превращений ди-трет.-алкоксиалканов в хлороформе под действием свободных радикалов (схема 3).



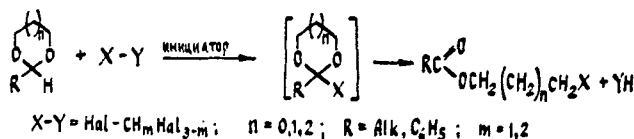
Для прямого определения влияния строения на реакционную способность ацеталей, их активность оценивали методом конкурентных реакций [7]. Из полученных результатов следует, что циклические формали в 4—5 раз активнее линейных. Эти результаты хорошо совпадают с данными найденными при конкурентных превращениях линейных и циклических ацеталей в инертной среде [7]. Наряду с хлороформом, в качестве галоидирующих агентов использовали и другие полигалоидалканы [7]. Так, бромтрихлорметан весьма активен по отношению к диалкоксиалкильным радикалам и дибутоксиметан с высокой селективностью превращается в бутилформиат и бутилбромид соответственно.



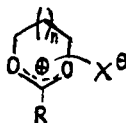
Первый порядок по субстрату, половинный по инициатору и нулевой по CBrCl_3 указывают, что эта реакция протекает по цепному неразветвленному механизму с квадратичным обрывом на трихлорметильных радикалах. Образование бутана из дибутоксиметана не наблюдалось, что объяснено превышением скорости накопления α -бромацеталя над скоростью появления радикалов $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{—C}_3\text{H}_7$, и высокоселективным расходом последних по реакции с CBrCl_3 .

Галогенирование циклических ацеталей

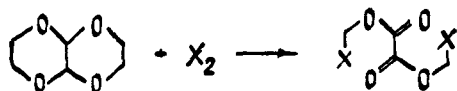
Известен ряд процессов, в которых циклический диалкоксиалкильный радикал, образовавшийся из соответствующего 1,3-диоксациклана, способен отрывать атом галогена от галоидирующего агента с образованием крайне неустойчивого диалкоксиалкилгалогенида [8, 9]. Последний быстро изомеризуется в соответствующий галоидэфир, причем положение атома галогена в молекуле однозначно указывает на место разрыва углерод-водородной связи.



Предполагается, что [10] лабильный циклический диалкоксиалкилгалогенид имеет характер карбоксониевого иона, и его изомеризация протекает как внутримолекулярное нуклеофильное замещение за счет атаки аниона X^\ominus по α -углеродному атому.



Так, при гомолитическом хлорировании молекулярным хлором и бромировании молекулярным бромом и N-бромсукцинимидом транс-1,4,5,8-тетраоксадекалина был получен ди- β -галоидэтилоксолат [9].



Существование 2-хлор-2-дихлорметил-1,3-диоксолана в реакционной смеси при -60°C было установлено методом ЯМР-спектроскопии [11]. Устойчивые при комнатной температуре линейные диалкоксиалкилхлориды были синтезированы из тринео-пентоксиметана и ацетилхлорида. Устойчивые при положительных температурах циклические диалкоксиалкил галогениды в настоящее время неизвестны, хотя образование их в качестве промежуточных продуктов сомнения не вызывает [10].

При взаимодействии циклических ацеталей с N-бромсукцинимидом в среде четыреххлористого углерода, наряду с бромэфирами (табл. III) отмечено образование хлорпроизводных, что объясняется передачей цепи на растворитель [1].

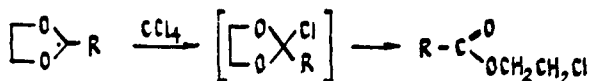


Таблица III

Реакция циклических ацеталей с N-бромсукцинимидом (NBC)
инициированная азо-бис-изобутиронитрилом (АИБН)
0,5 моль ацеталь, 0,5 моль NBC, 2г АИБН

Ацеталь	Растворитель	Температура, °C	Продукт	Выход, %
	CCl ₄	35—45	2-бромэтилбутират	32
	бензол	35—45	2-бромэтилбутират	67
	CCl ₄	35—45	2-бромэтилацетат	40
	бензол	30—40	2-бромэтилацетат	66
	CCl ₄	кипение	2-бромэтилформиат	22
	бензол	45—50	2-бромэтилформиат	30
	CCl ₄	30—40	2-бромэтилбанзет	76
	CCl ₄	35—40	2-бромпропилбензоат	95
	CCl ₄	35—40	1-метил-2-бромэтил-бензоат	92

* в смеси с лороформом.

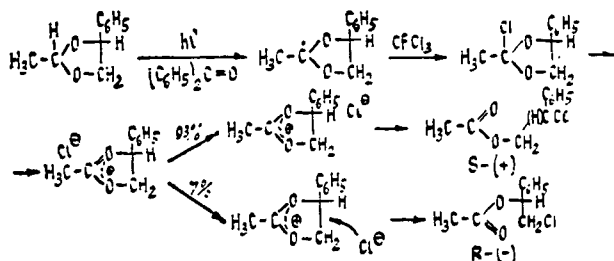
Выход продуктов определяется способностью заместителя во втором положении стабилизировать неспаренный электрон в циклическом радикале и лимитирующей стадией процесса является гомолиз C(2)-H-связи.

В результате исследования действия N-бромсукцинимид в бензольном растворе при 50 °C в присутствии перекиси бензоила на ряд ацеталей и кеталей этиленгликоля и пропиленгликоля-1,2 было установлено, что при раскрытии цикла связь O(3)—C(4) практически не затрагивается, и в образующихся эфирах атом брома находится у первичного атома углерода [12]. В случае циклических кеталей протекает только бромирование алкильных групп при углеродном атоме C(2) кольца.

Бромирование N-бромсукцинимидом 4-фенил-1,3-диоксана протекает параллельно по второму и четвертому атому, на что указывает одновременное образование бромэфиров и 4-бром-4-фенил-1,3-диоксана [13]. Бромирование 2-алкил-1,3-диоксоланов при 70 °C под действием N-бромсукцинимид приводит к бромэфирам общей формулы RCOOCH₂(CH₂)₄Br [14].

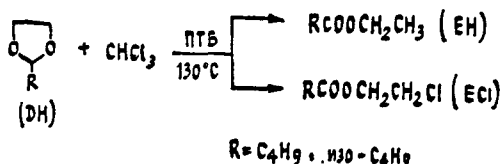
Фотохимическое хлорирование 2-трихлорметил-1,3-диоксолана проходит только у C(4) и C(5) атомов углерода [15].

Фотохимические реакции ряда пятизвенных циклических ацеталей и их гетероаналогов в CHCl₃ в присутствии бензофеноне приводят исключительно к образованию соответствующих хлорсодержащих ациклических эфиров [11]. Фотолиз оптически активного 2-фенил-4-метил-1,3-диоксолана приводит к 2-ацетокси-1-хлорфенилэтану со 100%-ной инверсией конфигурации, это является убедительным доводом в пользу того, что при атоме C(4) протекает реакция (схема 4). Если фенильную группу в четвертом положении заменить груп-



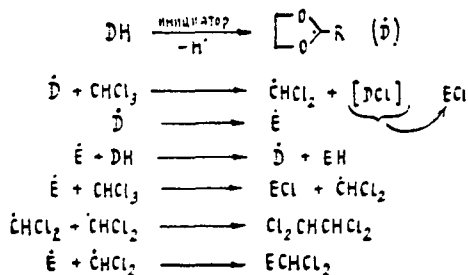
пой CH_3 или CH_2Cl , то ион хлора атакует по наименее замещенному углеродному атому в промежуточном карбениевом ионе; следствием этого является образование только первичных хлорэфиров.

В результате инициированных перекисью трет.-бутила превращений 2-бутил- и 2-изобутил-1,3-диоксоланов в присутствии хлороформа при 130°C наблюдается одновременное образование изомерных эфиров и соответствующих 2-хлорэтилвалериатов (ECI) [16].



Начальная скорость образования продуктов линейно зависит от концентрации субстрата, следовательно, в лимитирующей стадии образования линейных продуктов участвует одна молекула 1,3-диоксациклана, причем перегруппировка радикалов является быстрой реакцией. Выполнение линейной зависимости скорости образования эфиров и хлорэфиров от корня квадратного из концентрации инициатора указывает на квадратичный обрыв цепи.

С увеличением концентрации CHCl_3 скорость образования эфира становится на порядок и более ниже скорости образования хлорэфира, которая в дальнейшем не зависит от увеличения концентрации хлорирующего агента. Полученные кинетические результаты позволяют предложить последовательность элементарных реакций (схема 5).



Высокая скорость бимолекулярной реакции отрыва атома хлора от CHCl_3 циклическим радикалом D^\cdot , благодаря которой уже при $[\text{CHCl}_3] = 1$ моль/л, $w_{\text{ECl}} \gg w_{\text{EH}}$ объясняется как сравнительно низкой прочностью данной связи $\text{C}-\text{Cl}$ (~ 74 ккал/моль) [17], так и благоприятным для протекания данного акта сочетанием полярных факторов. Как известно [2], скорость мономолекулярной перегруппировки радикала существенно зависит от температуры, поэтому в работах [18—21] авторы изучали изомеризацию 2-замещенных 1,3-диоксоланов в среде хлороформа при 80°C , инициируемых ПБ. В этих условиях, наряду с хлорэфирами (ЕСI) в заметных количествах образуются хлористый метилен, тогда как изомерные исходные этиловые эфиры (EH) не наблюдаются. Это свидетельствует о том, что хлорэфирам предшествуют лабильные 2-хлор-1,3-диоксоланы, а хлористый метилен образуется в реакции продолжения цепи между дихлорметильным радикалом и субстратом. Из схемы следует, что

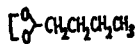

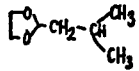

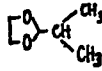
$$w_{\text{CH}_2\text{Cl}_2} = \frac{k_3}{\sqrt{k_4}} [\text{DH}] \cdot \sqrt{k_p [\text{ПБ}]}$$

$$w_{\text{ECl}} = 2k_p \cdot [\text{ПБ}] + w_{\text{CH}_2\text{Cl}_2} = 2k_p \cdot [\text{ПБ}] + \frac{k_3}{\sqrt{k_4}} [\text{DH}] \cdot \sqrt{k_p \cdot [\text{ПБ}]}$$

Полученные результаты [22] позволили определить значение кинетических параметров $k_3/\sqrt{k_4}$, характеризующих активность ацеталей по отношению к дихлорметильному радикалу (табл. IV). Циклические ацеталы проявляют сравнимую с полученными значениями $k_3/\sqrt{k_4}$ активность по отношению к пер-

Таблица IV

Кинетика и изомеризация 1,3-диоксоланов в присутствии хлороформа
 $T = 80^\circ\text{C}$; $[\text{ПБ}] = 0,1$ моль/л, $[\text{DH}] = 3,0$ моль/л, $[\text{CHCl}_3] = 1,5$ моль/л
 растворитель-бензол

Ацеталь	$w_{\text{ECl}} \cdot 10^5$ моль/л.с	$w_{\text{CH}_2\text{Cl}_2} \cdot 10^5$ моль/л.с	$w_1 = (w_{\text{ECl}} - w_{\text{CH}_2\text{Cl}_2}) \cdot 10^5$ моль/л.с	$k_p = \frac{w_1}{2[\text{ПБ}]} \cdot 10^5$ с ⁻¹	$\frac{k_3}{\sqrt{k_4}} \cdot 10^3$ $\left(\frac{\text{л}}{\text{моль.с}}\right)^{1/2}$
	2,6	1,7	0,9	4,5	2,5
	3,6	2,5	1,1	5,5	3,7
	1,9	1,0	0,9	4,5	1,6
	2,9	1,9	1,0	5,0	2,8
	3,0	2,0	1,0	5,0	3,0

вичным алкильным радикалам только при 120—130 °С. Наблюдаемая большая реакционная способность дихлорметильных радикалов в акте продолжения цепи по сравнению с алкильными, очевидно, связана с тем, что прочность связи C—H в CH_2Cl_2 на 1,5 ккал/моль выше, чем в метильной группе углеводорода нормального строения [23].

Из сравнения величин $k_3/\sqrt{k_4}$ видно, что строение алкильной группы мало влияет на прочность разрываемой связи C(2)—H, которая в обоих соединениях активирована двумя смежными атомами кислорода. Рассмотренная реакция может использоваться как для получения хлорэфиров, так и в целях частичного восстановления полихлоралканов.

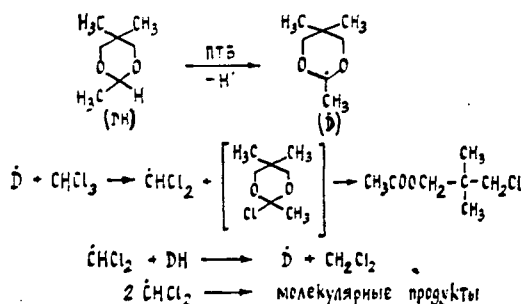
Селективный переход пятизвенных циклических ацеталей до хлорэфиров наблюдается только при температурах ниже 110 °С, а шестизвенные циклические ацетали, в частности, 2,5,5-триметил-1,3-диоксан, изомеризуясь в среде хлороформа, образует только ацетат 3-хлор-2,2-диметилпропанола-1 даже при 130 °С, тогда как ацетат неопентилового спирта (ЕН) в реакционной массе практически отсутствует [19]. Начальная скорость $w_{\text{ЕСI}}$ линейно зависит от концентрации хлороформа. Это указывает на то, что реакция отрыва атома хлора не является лимитирующей.

Аналогичные результаты получены при осуществлении изомеризации 2-метил- и 2-бутил-1,3-диоксоланов в среде 1,1,1-трихлорэтана [20]. Здесь, наряду с хлорэфирами, образуется 1,1-дихлорэтан. Величины кинетического параметра для вышеуказанных соединений оказались равными.

$$\left(\frac{k_3}{\sqrt{k_4}}\right)_{\dot{\text{C}}\text{Cl}_2\text{CH}_3} = 2,4 \cdot 10^{-3} (\text{л/моль} \cdot \text{с})^{1/2}$$

$$\left(\frac{k_3}{\sqrt{k_4}}\right)_{\dot{\text{C}}\text{Cl}_2\text{CH}_3} = 2,8 \cdot 10^{-3} (\text{л/моль} \cdot \text{с})^{1/2}.$$

В отсутствие хлороформа скорость образования ацетата неопентанола $w_{\text{ЕН}} = 2,3 \cdot 10^{-5}$ моль/л.с и отношение $w_{\text{ЕСI}}/w_{\text{ЕН}} = 1,7$ отражает повышенную активность ацеталей по отношению к дихлорметильному радикалу, по сравнению с первичными алкильными. Процесс протекает по схеме 6. Отсюда $w_{\text{ЕСI}} =$



$= \frac{k_3}{\sqrt{2k_4}} [\text{DH}] \cdot \sqrt{w_i} + w_i$, где w_i — скорость инициирования за счет термического распада ПТБ на радикалы, моль/л. с.

Хорошая экстраполяция линейной зависимости w_{ECI} от $[\text{DH}]$ в начало координат свидетельствует о том, что в изученных условиях цепи длинные и вклад величины скорости инициирования в скорость образования хлорэфира пренебрежительно мала ($w_{\text{ECI}} \gg w_i$ при $[\text{DH}] = 3,0$), поэтому $w_{\text{ECI}} \approx \frac{k_3}{\sqrt{2k_4}} [\text{DH}] \cdot$

$\cdot \sqrt{w_i}$. В реакциях гомолитического замещения циклические формали по активности близки к циклическим ацеталам и в зависимости от размера цикла 1,3-диоксацикланы располагаются в следующий ряд: диоксолан \gg диоксепан \gg диоксан [24]. Галоидирующие агенты по активности располагаются в следующий ряд: $\text{CCl}_4 < \text{CHCl}_3 \approx \text{CH}_3\text{CCl}_3$ и $\text{CHBr}_3 \gg \text{CBrCl}_3 > \text{CH}_2\text{Br}_2$ [24].

Замечана одного атома кислорода в цикле на атом серы приводит к увеличению кинетического параметра $k_3/\sqrt{k_4}$ по сравнению с таковым для диоксациклоалканов.

Скорость отрыва атома хлора от CCl_4 2-алкил-1,3-оксатио-2-циклопентильными радикалами на порядок выше скорости их молекулярной перегруппировки. Радикалы $\dot{\text{CCl}}_3$ легче отрывают водород от серосодержащих ацеталей, чем от 1,3-диоксациклоалканов.

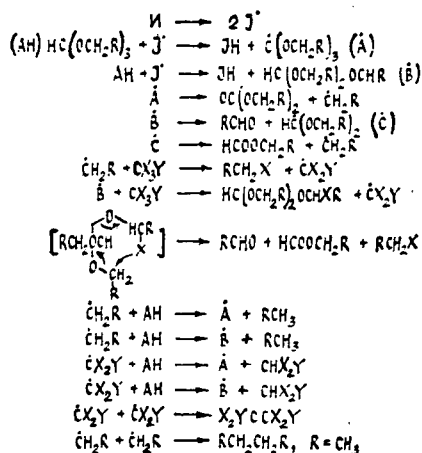
Гомолитическое галогенирование циклических и линейных ортоэфиров

Известно, что триалкоксиметаны под действием свободных радикалов в инертных растворителях претерпевают β -элиминирование с образованием карбонатов, формиатов и алканов [25—32].

В работе [33] изучались продукты свободнорадикальных превращений триэтоксиметана и тригексилоксиметана в среде различных полигалогенметанов. В продуктах превращений триэтоксиметана, инициированных радикалами, образующимися при термораспаде перекисей бензоила или трет.-бутила в среде CHCl_3 и CCl_4 , были идентифицированы диэтилкарбонат, этаналь, этилформиат, хлорэтан и бутан. При замене полихлорметанов на бромформ вместо хлоралкана образуется бромэтан. В среде хлороформа и CCl_4 из триэтоксиметана под действием свободных радикалов возникают преимущественно диэтилкарбонат и этилформиат в соотношении 2:1. Такое же соотношение при их образовании наблюдалось в инертных растворителях. В спектре ПМР реакционных смесей триэтоксиметан— CHCl_3 —ПБ при $\delta = 5,40$ м. д. присутствует кватер, характерный для хим. сдвига протона в просытах α -хлорэфирах $\text{OSn}(\text{Cl})\text{R}$.

Спектры ПМР реакционных смесей, содержащих тригексилоксиметан, указывают на отсутствие аналогичных группировок в случае этого ортоэфира. Очевидно, из промежуточно возникающих α -галогенортоэфиров в данных условиях устойчив лишь 2-хлор-4-этокси-3,5-диоксапентан.

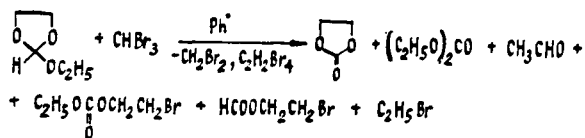
В работах предложена схема 7 [33]. Радикалы $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{R}$ и $\dot{\text{C}}\text{X}_2\text{Y}$ рекомбини-



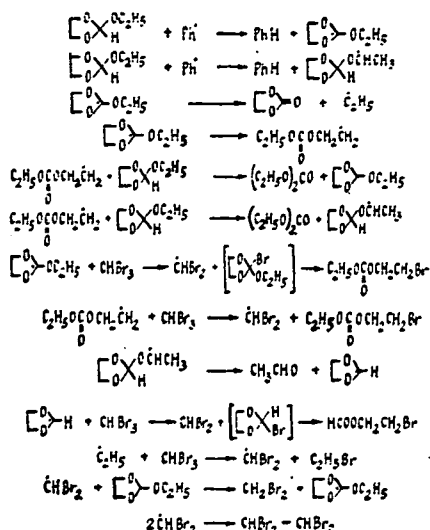
руют с одинаковой константой скорости причем продуктов перекрестной рекомбинации не обнаружено. Ввиду быстрого распада радикалов А[•] и С[•] [32] отсутствуют продукты их взаимодействия с субстратом или растворителем-полигалогенметаном.

Реакционная способность, по отношению к первичным алкильным, дихлор-, дибром-, и трихлорметильным радикалом, углерод—водородной связи (RCH₂O)₃С—Н в 5—10 раз выше, по сравнению со связью С—Н метиленовой группы RCH₂O. Бромформ как галогенирующий агент в 3—4 раза активнее ССl₄, а хлороформ примерно на порядок уступает в активности бромформу.

В работах [34, 35] изучались гомолитические превращения циклических ортоэфиров в среде полигалогенметанов. Установлено, что 2-этокси-1,3-диоксолан в среде бромформа превращается в этиленкарбонат, диэтилкарбонат, этил(2-бромэтил)карбонат, ацетальдегид, 2-бромэтилформиат и бромэтан. Из бромформа образуются бромистый метилен и 1,1,2,2-тетрабромэтан.

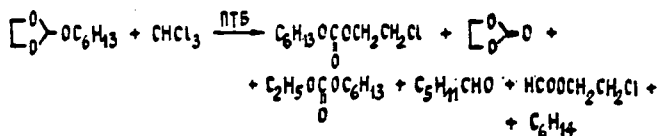


Во всех случаях образование этилформиата не наблюдалось. Согласно данным работ [11] бромэфиру предшествует лабильный 2-бром-1,3-диоксолан. Значительная доля бромкарбоната, очевидно, также возникает из промежуточного неустойчивого 2-бром-2-этокси-1,3-диоксолана. Кинетические данные указывают на радикально-цепной неразветвленный механизм образования бромистого метилена с квадратичным обрывом цепи на дибромметильных радикалах, причем независимость скорости накопления бромистого метилена от концентрации бромформа указывает, что стадия отрыва атома брома не является лимитирующей [34] (схема 8).



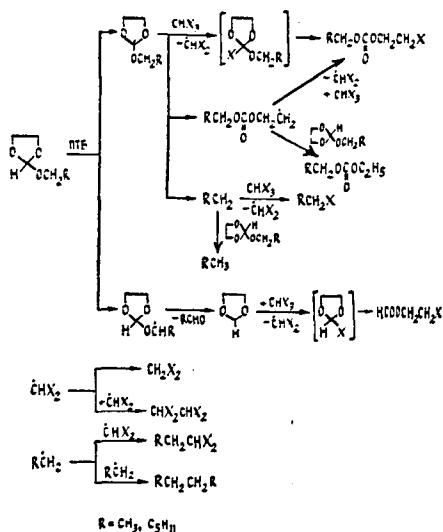
Образующиеся на первой стадии 1-(1,3-диоксолан-2-ил)оксиэтильные и соответственно 2-этокси-1,3-диоксолан-2-ильные радикалы претерпевают следующие превращения: β -элиминирование с образованием соответственно альдегида или карбоната; раскрытие цикла, приводящее к линейным 4-оксо-3,5-диоксагептильным радикалам; отрыв атома брома от CHBr_2 и образованием через промежуточные лабильные 2-бром-1,3-диоксоланы бромсодержащих продуктов.

Характер превращений циклических ортоэфиров в растворителях содержащих более прочные связи углерод-галоген, несколько изменяется [35]. Так, продуктами инициируемых перекисью трет.-бутила (ПТБ) превращений 2-гексокси-1,3-диоксолана в присутствии хлороформа являются карбонат, гексил(2-хлорэтил)карбонат, этилгексилкарбонат, капроновый альдегид, 2-хлорэтилформиат, гексан. Растворитель дает хлористый метилен и 1,1,2,2-тетрахлорэтан, а из инициатора образуется трет.-бутиловый спирт.



Присутствие в продуктах реакции карбоната и алкана наряду с циклическим карбонатом и галогенкарбонатом, а также отсутствие гексилхлорида указывает, что триалкоксилкарбонаты радикалы наряду с отрывом хлора от CHCl_3 распадаются по эндолито экзотическим углерод-кислородным связям. В то же время радикалы HCOCH_2CHO практически нацело реагируют с хлороформом, на что указывает одинаковое количество образовав-

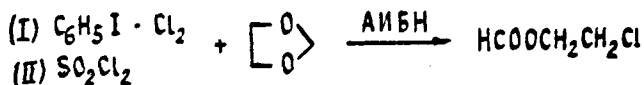
шегося альдегида и хлорэфира. Гексильные радикалы участвуют в реакциях обрыва, однако доля перекрестной рекомбинации мала (схема 9).



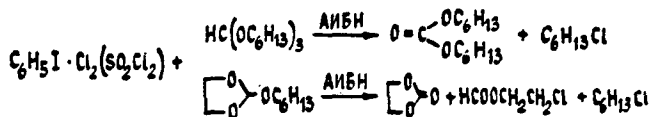
В работах Днепровского с сотр. [36] показано, что хлорид фенилхлориодония $C_6H_5ICl_2$ и сульфурилхлорид SO_2Cl_2 в условиях гомолитического инициирования в бензоле являются селективными радикальными хлорирующими агентами, особенно пригодными для галогенирования кислородсодержащих соединений.

Изучено хлорирование 1,3-диоксолана и ортоэфиров-тригексоксиметана и 2-гексокси-1,3-диоксолана соединениями I и II в присутствии азо-бис-изобутиронитрила (АИБН).

При проведении реакции в бензоле при 55 °С из ацеталь-диоксолана-1,3 с высокой селективностью образуется 2-хлорэтилформиат.



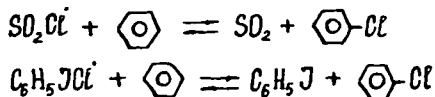
В этих же условиях из ортоэфиров-тригексоксиметана и 2-гексокси-1,3-диоксолана образуются дигексилкарбонат, этиленкарбоний, 2-хлорэтилформиат и гексилхлорид.



Практическое совпадение результатов хлорирования хлоридом фенилхлоридония и сульфурил хлоридом свидетельствует о том, что в обоих случаях

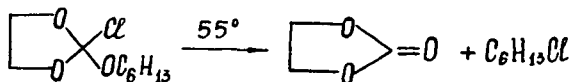
отрыв атомов водорода от субстратов осуществляется только сольватированным (бензолом) атомом хлора.

Этот вывод хорошо согласуется с работами, из которых следует, что в бензольных растворах равновесия практически полностью сдвинуты вправо за счет сольватации атома хлора вследствие π -комплексобразования.



Поскольку конверсия субстратов во всех опытах не превышала 35%, накопление в реакционной смеси небольших количеств фенилиодида практически не могло изменить механизм хлорирования агентом I.

Галогенирование по методу Днепровского не приводит к гексил- (β -хлорэтил)карбонату. По-видимому, при 55°C раскрытие цикла в промежуточном 2-хлор-2-гексокси-1,3-диоксолане невыгодно и практически единственным процессом является его распад по экзоциклической связи.



При галогенировании циклических формалей, в частности, 1,3-диоксолана, по методу Днепровского с высокой селективностью образуется 2-хлорэтилформиат. Продукты хлорирования ортоэфиров в другие положения молекулы не обнаружены, что связано с высокой селективностью комплексосвязанных атомов хлора и сравнительно мягкими условиями проведения процесса.

Литература

- [1] Prugh, J. D., W. C. McCarty: Tetrahedron Letters **1966**, 1351.
- [2] Lee, Hiok-Huang, Seong-Fong Chen: J. C. S., Perkin I **1978**, 270.
- [3] Рольник, Л. З., С. М. Калашников, Е. В. Пастушенко, С. С. Злотский, У. Б. Имашев, Д. Л. Рахманкулов: Ж. Орг. Хим. **17**, 539 (1981).
- [4] Рольник, Л. З., С. М. Калашников, Е. В. Пастушенко, С. С. Злотский, У. Б. Имашев, Д. Л. Рахманкулов: Ж. Общ. Хим. **51**, 778 (1981).
- [5] Рольник, Л. З., С. М. Калашников, Е. В. Пастушенко, С. С. Злотский, Д. Л. Рахманкулов: Ж. Орг. Хим. **17**, 706 (1981).
- [6] Рольник, Л. З., С. М. Калашников, Е. В. Пастушенко, С. С. Злотский, Д. Л. Рахманкулов: Ж. Орг. Хим. **17**, 1594 (1981).
- [7] Рольник, Л. З.: Химия и технология ацеталей. II Республиканская научно-техническая конференция. Уфа, УНИ, 1980, с. 104.
- [8] Scheeren, J. W.: Tetrahedron Letters **1968**, 5613.
- [9] Cort, L. A., R. G. Pearson: J. Chem. Soc. **1960**, 1682.
- [10] Gross, H., J. Freiberg, B. Costisella: Chem. Ber. **101**, 1250 (1968).
- [11] Hartgerink, J. W., L. C. J. van der Laan, J. B. F. N. Engberts, Th. J. de Boer: Tetrahedron **27**, 4323 (1971).
- [12] Gelas, J., S. Michaud: C. R. Acad. Sci. Paris, Ser. C, **270**, 1614 (1970).
- [13] Исагуляни, В. И., Д. Л. Рахманкулов: Докл. АН СССР **200**, 100 (1971).
- [14] Котляр, С. А., Г. Л. Камалов: Хим. гетероцикл. соед. **1981**, 174.
- [15] Атавин, А. С., А. Н. Мирскова, Э. Ф. Зорина, Т. С. Прокураина: Хим. гетероцикл. соед. **1973**, 1310.

- [16] Узикова, В. Н.: Канд. дисс., Уфа, 1976.
- [17] Katz, M. G., L. A. Rajbenbach: Int. J. Chem. Kinet. 7, 785 (1975).
- [18] Самирханов, Ш. М., С. С. Злотский, Д. Л. Рахманкулов: Ж. Орг. Хим. 15, 1815 (1979).
- [19] Самирханов, Ш. М., С. С. Злотский, В. С. Мартемьянов, Д. Л. Рахманкулов: Докл. АН СССР 233, 138 (1977).
- [20] Самирханов, Ш. М., С. С. Злотский, Д. Л. Рахманкулов: Докл. АН СССР 236, 935 (1977).
- [21] Самирханов, Ш. М., Л. З. Рольник, С. С. Злотский, Д. Л. Рахманкулов, Я. М. Паушкин: Докл. АН СССР 247, 403 (1979).
- [22] Денисов, Е. Т.: Константы скорости жидкофазных реакций. Наука, Москва, 1971.
- [23] Гурвич, Л. В., Г. В. Карачевцев: Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и средство к электрону. Наука, Москва, 1974.
- [24] Самирханов, Ш. М.: Канд. дисс., Уфа, 1979.
- [25] Костюкевич, Л. Л., С. М. Калашиников, Е. В. Пастушенко, С. С. Злотский, Д. Л. Рахманкулов: Ж. Орг. Хим. 17, 1858 (1981).
- [26] Костюкевич, Л. Л., С. М. Калашиников, С. С. Глухова, Е. В. Пастушенко, С. С. Злотский, Д. Л. Рахманкулов: Ж. Общ. Хим. 50, 2630 (1980).
- [27] Костюкевич, Л. Л., С. М. Калашиников, Е. В. Пастушенко, С. С. Злотский, Д. Л. Рахманкулов: Ж. Орг. Хим. 17, 1863 (1981).
- [28] Костюкевич, Л. Л., Е. В. Пастушенко, С. С. Злотский, Д. Л. Рахманкулов: Докл. АН СССР 265, 1177 (1982).
- [29] Костюкевич, Л. Л., Е. В. Пастушенко, С. С. Злотский, Д. Л. Рахманкулов: Известия Вузов 26, 402 (1983).
- [30] Костюкевич, Л. Л.: Химия и технология ацеталей и их гетероаналогов. Уфа, 1981, с. 128.
- [31] Костюкевич, Л. Л.: Химия и технология ацеталей. Уфа, 1982, с. 93.
- [32] Huuser, E. S., D. T. Wang: J. Org. Chem. 27, 4696 (1962).
- [33] Рольник, Л. З., С. М. Калашиников, Е. В. Пастушенко, С. С. Злотский, Д. Л. Рахманкулов: Ж. Орг. Хим. 17, 2515 (1981).
- [34] Рольник, Л. З., С. М. Калашиников, Е. В. Пастушенко, С. С. Злотский, Д. Л. Рахманкулов: Ж. Общ. Хим. 52, 2126 (1982).
- [35] Рольник, Л. З., С. М. Калашиников, Е. В. Пастушенко, С. С. Злотский, Д. Л. Рахманкулов: Ж. Орг. Хим. 18, 1486 (1982).
- [36] Днепровский, А. С., И. В. Крайнюченко, Т. И. Темникова: Ж. Орг. Хим. 14, 1514 (1978).

LIQUID-PHASE HOMOLYTIC HALOGENATION OF ACETALS AND ORTHOESTERS

*D. L. Rakhmankulov, S. S. Zlotskii, E. V. Pastushenko, L. Z. Rol'nik, R. A. Karakhanov,
M. Bartók and Á. Molnár*

Results on the homolytic substitution of linear and cyclic acetals and orthoesters are reviewed. The kinetics and mechanisms of the transformations of acetals and orthoesters in the liquid phase, in the presence of polyhalogenated alkanes as solvents, are discussed. The relations between the structures of acetals and orthoesters and their reactivities towards different radicals are surveyed.